

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 20 OCT 2003

WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 37 777.4

**Anmeldetag:**

17. August 2002

**Anmelder/Inhaber:**

DaimlerChrysler AG, Stuttgart/DE

**Bezeichnung:**

Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittel-  
erzeugungseinheit und Betriebsverfahren  
hierfür

**IPC:**

F 01 N, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

Stech

DaimlerChrysler AG

Boegner

07.08.2002

Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittelerzeugungseinheit und  
Betriebsverfahren hierfür

5 Die Erfindung betrifft eine Brennkraftmaschine mit Redukti-  
onsmittelerzeugungseinheit mit den Merkmalen des Oberbegriffs  
des Anspruchs 1 und ein Betriebsverfahren hierfür mit den  
Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 12 bzw. ein  
Betriebsverfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs des  
10 Anspruchs 13.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung  
10128414.4 ist eine Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittel-  
erzeugungseinheit beschrieben. Die Reduktionsmittelerzeu-  
15 gungseinheit dient der Erzeugung eines  $H_2$ -haltigen und  $NH_3$ -  
haltigen Reduktionsgases, welches stromaufwärts eines  $NO_x$ -  
Reduktionskatalysators in die Abgasleitung der Brennkraftma-  
schina zugebar ist, wobei der Reduktionsmittelerzeugungsein-  
heit ein HC-haltiger (HC = Kohlenwasserstoff) Kraftstoff  
20 sowie Luft und/oder Abgas zuführbar ist. Die Erzeugung des  
 $H_2$ -Anteils und des  $NH_3$ -Anteils im Reduktionsgas erfolgt in  
parallelgeschalteten Einheiten, was den Einsatz von Schalt-  
bauteilen und die Verwendung von Zwischenspeichern notwendig  
macht.

25

Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, eine Brennkraftma-  
schina mit einer Reduktionserzeugungseinheit und ein  
Betriebsverfahren hierfür anzugeben, mit welchen auf kon-  
struktiv und verfahrenstechnisch einfache Weise Reduktions-

mittel für eine wirkungsvolle Abgasreinigung bereitgestellt werden kann.

5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Brennkraftmaschine mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 12 gelöst.

10 Die erfindungsgemäße Brennkraftmaschine zeichnet sich dadurch aus, dass die Reduktionsmittelerzeugungseinheit eine  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe und eine  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe in serieller Anordnung aufweist. Die serielle Anordnung ermöglicht eine konstruktiv einfache Kopplung der Erzeugungsstufen mit einer geringen Zahl von Steuerventilen und einen in großem Maße voneinander unabhängigen und damit einfach zu steuernden

15 Betrieb der Erzeugungsstufen. Das von der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe erzeugte  $\text{NO}_x$  kann bedarfsgerecht durch Reduktion mit dem von der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe erzeugten  $\text{H}_2$  zu  $\text{NH}_3$  reduziert werden. Damit steht in Verbindung mit einem geeigneten Abgaskatalysator ein wirksames Reduktionsmittel für die Entfernung der im

20 Abgas der Brennkraftmaschine vorhandenen Stickoxide zur Verfügung. Der von der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe erzeugte  $\text{H}_2$  kann ebenfalls zur katalytischen Verminderung des Stickoxidgehalts im Abgas, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, eingesetzt werden.

25 Die  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe ist vorzugsweise als POX-Reaktor (POX = partielle Oxidation) ausgeführt. Durch entsprechende Wahl der Betriebsbedingungen des POX-Reaktors kann die Zusammensetzung des Produktgases gezielt eingestellt werden, so

30 dass beispielsweise ein  $\text{H}_2$ -reiches Produktgas oder ein an gecrackten, kurzkettigen Kohlenwasserstoffen reiches Produktgas erhalten wird. Da kurzkettige Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff hinsichtlich der  $\text{NO}_x$ -Reduktion insbesondere bei niedrigen Temperaturen wirksamer sind als langkettige Kohlen-

35 wasserstoffe, kann mit einem solchen Reaktor ein als Brennstoff für die Brennkraftmaschine eingesetztes Mineralöl in ein wirksameres Reduktionsmittel für Stickoxide umgesetzt

werden. Ferner können auch die verschiedenen Temperaturbereiche der Wirksamkeit der von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugbaren Reduktionsmittel ausgenutzt werden, und die Zusammensetzung des Reduktionsgases an die Temperatur des  
5 NO<sub>x</sub>-Reduktionskatalysators angepasst werden. Dadurch wird in einem breiten Temperaturbereich eine NO<sub>x</sub>-Verminderung ermöglicht.

Die H<sub>2</sub>-Ausbeute der H<sub>2</sub>-Erzeugung lässt sich durch Einbeziehung einer Wassergasshiftreaktion ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \text{ ----> CO}_2 + \text{H}_2$ ) oder einer Steamreformingreaktion ( $\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \text{ ----> CO}_2 + \text{H}_2$ ) erhöhen. Diese können ebenfalls in der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe ablaufen oder in einer getrennten, vorzugsweise der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe nachgeschalteten Reaktionsstufe ablaufen. Das für  
15 das Ablaufen der Wassergasshiftreaktion bzw. die Steamreformingreaktion notwendige Wasser kann dem jeweiligen Eduktgas zugesetzt werden. Wird der Reduktionsmittelerzeugungseinheit Abgas zugeführt, so ist durch dessen Wassergehalt bereits die Voraussetzung für das Ablaufen der Wassergasshiftreaktion  
20 bzw. der Steamreformingreaktion gegeben.

Wegen der leichten Oxidierbarkeit des von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugten H<sub>2</sub> kann zusätzlich eine rasche Aufheizung von Katalysatoren im Abgasstrang erzielt werden.  
25 Durch Zugabe des erzeugten H<sub>2</sub> eingangs eines Abgaskatalysators kann daher ein schnelles Anspringen dieses Katalysators erreicht werden, was insbesondere bei der Verminderung der Schadstoffemission beim Kaltstart wichtig ist. Desgleichen können Katalysatoren unter thermisch ungünstigen Bedingungen,  
30 wie beispielsweise in Unterbodenposition eines Kraftfahrzeugs, wirksam betrieben werden.

Mit der weitgehend autark arbeitenden Reduktionsmittelerzeugungseinheit kann somit weitgehend unabhängig vom Betrieb der  
35 Brennkraftmaschine Reduktionsmittel an Bord des zugehörigen Kraftfahrzeugs bereitgestellt und zur Schadstoffverminderung eingesetzt werden. Da außerdem die Reduktionsmittelerzeugung

gungseinheit nur mit den an Bord eines Kraftfahrzeugs sowieso verfügbaren Betriebsstoffen gespeist wird, werden Zusatzbetriebsstoffe und deren Speicherung oder Zwischenspeicherung überflüssig. Außerdem entfällt weitgehend die Notwendigkeit, den Betrieb der Brennkraftmaschine zur Bereitstellung von Reduktionsmittel für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion beispielsweise auf fette Verbrennung umzustellen, was insbesondere bei Dieselmotoren mit Schwierigkeiten verbunden ist. Insgesamt wird daher auf konstruktiv einfache Weise eine vom Betrieb der Brennkraftmaschine weitgehend unabhängige Verringerung des Schadstoffgehalts im Abgas ermöglicht.

In Ausgestaltung der Erfindung ist die  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe nachgeschaltet. Diese Anordnung kann beim Betrieb der Reduktionsmittelerzeugung Vorteile bieten. Beispielsweise kann sich das in heißem Zustand aus der vorgeschalteten  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe austretende Reduktionsgas beim Durchtritt durch die  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe abkühlen, so dass nachfolgende Bauteile thermisch nicht zu stark belastet werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe vorgeschaltet. Diese Anordnung kann beim Betrieb der Reduktionsmittelerzeugung ebenfalls Vorteile bieten. Beispielsweise kann das aus der vorgeschalteten  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe austretende Gas zur Steuerung des in der nachgeschalteten  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe ablaufenden Prozesses eingesetzt werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe eine  $\text{NH}_3$ -Erzeugungsstufe nachgeschaltet. Die  $\text{NH}_3$ -Erzeugungsstufe dient der vorzugsweise bedarfsgerechten on-board-Erzeugung von  $\text{NH}_3$ , so dass dieses Reduktionsmittel zur  $\text{NO}_x$ -Verminderung nicht in einem Vorratsbehälter mitgeführt werden muss.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der Reduktionsmittelerzeugungseinheit eine Fraktioniereinheit zugeordnet, derart, dass von der Fraktioniereinheit niedrigsiedende Bestandteile eines zum Betrieb der Brennkraftmaschine eingesetzten Kraftstoffs abtrennbar sind, welche der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe zuführbar sind. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass eine beispielsweise als POX-Reaktor ausgeführte Reduktionsmittelerzeugungseinheit leichter zu betreiben ist.

Die vom Kraftstoff abgetrennten leichtsiedenden Bestandteile werden vom POX-Reaktor besser und vollständiger gecrackt. Ferner können Rußbildung und Kondensationsproblem im POX-Reaktor weitgehend vermieden werden und die Betriebstemperatur kann abgesenkt werden. Der Wirkungsgrad und die H<sub>2</sub>-Ausbeute der partiellen Kohlenwasserstoffoxidation können ebenfalls verbessert werden. Außerdem werden durch die Fraktionierung weitgehend schwefelfreie Kraftstoffkomponenten abgetrennt. Die H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe wird daher nur mit niedrigsiedenden Kraftstoffkomponenten versorgt, die frei von Schwefel sind, weshalb eine Schwefelvergiftung minimiert wird.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe mit der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe im zeitlichen Wechsel in zwei Betriebsarten betreibbar, derart, dass in der ersten Betriebsart von der NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe ein NO<sub>x</sub>-haltiges Gas erzeugbar ist und in der zweiten Betriebsart von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit ein H<sub>2</sub>-haltiges Gas und NH<sub>3</sub>-haltiges Gas erzeugbar ist. Diese Ausgestaltung ermöglicht in vorteilhafter Weise einen bedarfsgerechten Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit. In Zeitabschnitten, in welchen eine Komponente des Reduktionsgases nicht benötigt wird, kann die entsprechende Erzeugungseinheit außer Betrieb gesetzt werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe ein NO<sub>x</sub>-Zwischenspeicher nachgeschaltet. Mit dieser Ausführungsform kann die NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe auch mit

geringem Wirkungsgrad betrieben werden. Das dabei nur in geringen Konzentrationen im Produktgas vorhandene  $\text{NO}_x$  wird im  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher angesammelt und steht nach einiger Zeit in größerer Menge zur Umsetzung in  $\text{NH}_3$  zur Verfügung.

5 In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher zur Umsetzung von gespeichertem  $\text{NO}_x$  mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{NH}_3$  ausgelegt. Mit dieser Doppelfunktion von  $\text{NO}_x$ -Speicherung und  $\text{NH}_3$ -Bildung kann die Reduktionsmittelerzeugungseinheit besonders kompakt gestaltet werden. Als  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher kann  
10 insbesondere ein  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator eingesetzt werden. Im Rahmen der Erfindung kann dessen  $\text{NH}_3$ -Bildungs-funktion bei der Regeneration durch Zufuhr von Reduktionsgas ausgenutzt werden. Vorzugsweise wird ein beispielsweise durch einen  
15 gesteigerten Rhodiumgehalt bezüglich der  $\text{NH}_3$ -Bildungsfunktion optimierter  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator eingesetzt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe zur Umsetzung von zugeführtem  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  ausge-  
20 legt. Wird der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe gleichzeitig  $\text{NO}_x$  aus der vorgeschalteten  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe und HC-haltiger Kraftstoff zugeführt, kann in einem einzigen, vorzugsweise katalytischen, Prozessschritt sowohl  $\text{H}_2$  als auch  $\text{NH}_3$  erzeugt. Bei der unter reduzierenden Bedingungen ablaufenden partiellen  
25 Kohlenwasserstoffoxidation ist die Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  aus thermodynamischen Gründen bevorzugt, weshalb dieser Reduktionsschritt in vorteilhafter Weise in einem Prozessschritt mit der  $\text{H}_2$ -Erzeugung zusammengefasst werden kann. Auf diese Weise wird in einem Prozessschritt ein  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2$ -haltiges Reduktionsgas erzeugt. Dabei wird die Erzeugung des  
30  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2$ -haltigen Reduktionsgases vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe zur Erzeugung von  $\text{NO}_x$  aus Luft/und oder sauer-  
35

- stoffhaltigem Abgas ausgelegt. Vorzugsweise wird in der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe  $\text{NO}_x$  in einem Plasmaprozess, durch einen elektrischen Lichtbogen oder durch eine Corona-Entladung erzeugt. In Verbindung mit der nachgeschalteten Reduktion des  $\text{NO}_x$  wird somit  $\text{NH}_3$  ausschließlich aus Bestandteilen der Luft und des mitgeführten Kraftstoffs erzeugt, weshalb auf die Bevorratung eines  $\text{NH}_3$ -freisetzenden Stoffes, wie beispielsweise Harnstoff, verzichtet werden kann.
- 10 In weiterer Ausgestaltung der Erfindung weist der  $\text{NO}_x$ -Reduktionskatalysator eine Denox-Katalysatorstufe zur Umsetzung von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{H}_2$  und eine SCR-Katalysatorstufe zur Umsetzung von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$  auf. In beiden Fällen kann die  $\text{NO}_x$ -Reduktion bei mageren Abgasbedingungen stattfinden, weshalb die Brenn-
- 15 kraftmaschine vorzugsweise ständig mager betrieben wird, und damit der volle Verbrauchsvorteil des Magerbetriebs ausgeschöpft werden kann. Zusätzlich können die unterschiedlichen Temperaturbereiche der Wirksamkeit der beiden Katalysatorstufen ausgenutzt werden, weshalb in einem breiten Temperaturbereich eine wirksame Stickoxidverminderung erzielt
- 20 werden kann.
- Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:
- 25 a) Erzeugung eines  $\text{NO}_x$ -haltigen Gas von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe aus der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
- b) Zwischenspeicherung von  $\text{NO}_x$  bei der Durchleitung des im
- 30 Verfahrensschritt a erzeugten  $\text{NO}_x$ -haltigen Gases durch einen der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe nachgeschalteten und der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher,
- c) Erzeugung eines  $\text{H}_2$ -haltigen Gases von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten und dem  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher vorgeschalteten  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe aus der  $\text{H}_2$ -Erzeugungs-
- 35



stufe zugeführtem Kraftstoff sowie zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,

d) Umsetzung von im  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher gespeicherten  $\text{NO}_x$  mit dem im Verfahrensschritt c erzeugten Gas zu  $\text{NH}_3$ , so dass ein  
5  $\text{H}_2$ -haltiges und  $\text{NH}_3$ -haltiges Reduktionsgas erzeugt wird, wobei die Verfahrensschritte a und b mit den Verfahrensschritten c und d in zeitlichem Wechsel durchgeführt werden.

Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensführung erfolgt die  $\text{NO}_x$ -  
10 Erzeugung und  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicherung in zeitlichem Wechsel mit der Erzeugung eines  $\text{H}_2$ -haltigen, reduzierenden Gases, Freisetzung des zwischengespeicherten  $\text{NO}_x$  und dessen Reduktion zu  $\text{NH}_3$ . Dem  $\text{NO}_x$ -Reduktionskatalysator wird intermittierend ein  $\text{H}_2$ -/ $\text{NH}_3$ -haltiges Reduktionsgas zugeführt. Da jedoch  
15 vorzugsweise ein  $\text{NH}_3$ -speichernder SCR-Katalysator als  $\text{NO}_x$ -Reduktionskatalysator eingesetzt wird, kann dieser dennoch im Abgas enthaltenes  $\text{NO}_x$  kontinuierlich reduzieren, da in den Betriebsphasen, in denen dem Katalysator kein  $\text{NH}_3$  zugeführt wird, in der vorigen Betriebsphase zugeführtes und eingespei-  
20 chertes  $\text{NH}_3$  zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion verwendet wird. Durch die  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicherung in den Betriebsphasen der  $\text{NO}_x$ -Erzeugung erfolgt eine Anreicherung des erzeugten  $\text{NO}_x$ , welches bei Zufuhr von Reduktionsgas mit reduzierender Zusammensetzung in erhöhter Konzentration vom  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher wieder abge-  
25 geben und zu  $\text{NH}_3$  umgesetzt wird. Folglich kann das Reduktionsmittel  $\text{NH}_3$  in vergleichsweise großer Konzentration dem  $\text{NO}_x$ -Reduktionskatalysator zugeführt werden.

In Ausgestaltung des Verfahrens wird die  $\text{NO}_x$ -Umsetzung zu  $\text{NH}_3$   
30 in einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten, dem  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher nachgeschalteten katalytischen  $\text{NH}_3$ -Erzeugungsstufe durchgeführt. Vorzugsweise umfasst die  $\text{NH}_3$ -Erzeugungsstufe einen  $\text{NH}_3$ -Bildungskatalysator der die reduktive Umsetzung von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  katalysiert. Ein Katalysator

mit einem bezüglich der  $\text{NH}_3$ -Bildung sehr hohen Wirkungsgrad ist beispielsweise in der nichtvorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 10214686.1 beschrieben. Wird einem solchen Katalysator  $\text{NO}_x$  und  $\text{H}_2$ -haltiges Reduktionsgas zugeführt, so erfolgt zu einem hohen Prozentsatz eine Umsetzung von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$ .

In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens wird die Zwischenspeicherung von  $\text{NO}_x$  und die  $\text{NO}_x$ -Umsetzung zu  $\text{NH}_3$  mit einem katalytischen  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher durchgeführt. Der katalytische  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher verfügt hierzu vorzugsweise über eine  $\text{NH}_3$ -Bildungsfunktion, derart, dass gespeichertes  $\text{NO}_x$  unter reduzierenden oder stöchiometrischen Bedingungen zumindest teilweise zu  $\text{NH}_3$  reduziert wird. Ein derartiges Verhalten zeigen beispielsweise  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren, die hier vorzugsweise eingesetzt werden. Durch die in einem katalytischen Bauteil integrierten Funktionen der  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicherung und der  $\text{NH}_3$ -Bildung kann eine kompakte Bauweise der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erreicht werden.

20

Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- a) Erzeugung eines  $\text{NO}_x$ -haltigen Gas von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe aus der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
- b) Erzeugung eines  $\text{H}_2$ -haltigen und  $\text{NH}_3$ -haltigen Reduktionsgases von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten und der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe nachgeschalteten  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe aus der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe zugeführtem, im Verfahrensschritt a erzeugten  $\text{NO}_x$ -haltigen Gases, zugeführtem Kraftstoff sowie zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas.

Mit dieser erfindungsgemäßen Verfahrensführung erfolgt eine kontinuierliche Erzeugung eines  $H_2$ -haltigen und  $NH_3$ -haltigen Reduktionsgases und dessen Zufuhr zum  $NO_x$ -Reduktionskatalysator. Vorzugsweise weist die  $H_2$ -Erzeugungsstufe einen Katalysator mit  $NH_3$ -Bildungsfunktion auf, und es wird von der  $H_2$ -Erzeugungsstufe ein  $H_2$ -haltiges und  $NH_3$ -haltiges Reduktionsgas erzeugt. Die  $H_2$ -Abspaltung aus dem HC-haltigen Kraftstoff in der  $H_2$ -Erzeugungsstufe und die Reduktion des beigegebenen  $NO_x$  zu  $NH_3$  erfolgt im gleichen Prozess. Somit wird in einem Prozessschritt ein  $H_2$ - und  $NH_3$ -haltiges Reduktionsgas erzeugt. Dies vereinfacht in vorteilhafter Weise die Ausführung der Reduktionsmittelerzeugungseinheit.

In Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten Fraktioniereinheit ein an niedrigsiedenden Bestandteilen angereicherter Kraftstoff gewonnen, der der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zur Reduktionsgaserzeugung zugeführt wird. Die  $H_2$ -Erzeugungsstufe wird dadurch mit niedermolekularen Kohlenwasserstoffen versorgt, wodurch dessen Eduktgasstrom besser homogenisiert wird, Verkokungen vermieden werden und die  $H_2$ -Ausbeute gesteigert wird.

In Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahren ist der  $NO_x$ -Reduktionskatalysator in eine Denox-Katalysatorstufe zur Umsetzung von  $NO_x$  mit  $H_2$  und in eine SCR-Katalysatorstufe zur Umsetzung von  $NO_x$  mit  $NH_3$  aufgeteilt, und das Reduktionsgas wird in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung eingangsseitig der SCR-Katalysatorstufe (3a) oder eingangsseitig der Denox-Katalysatorstufe (3b) dem Abgas zugeführt. Da die Katalysatorstufen unterschiedliche Temperaturbereiche ihrer Wirksamkeit aufweisen, und die von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugten Reduktionsmittel HC,  $H_2$ ,  $NH_3$  bei unterschiedlichen Temperaturen ihre optimale Wirkung besit-

zen, kann damit in einem breiten Temperaturbereich eine hohe  $\text{NO}_x$ -Verminderung im Abgas erzielt werden. Die Denox-Katalysatorstufe kann außerdem zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit HC ausgelegt sein was den Anwendungsbereich des Reduktionsgases erweitert.

5

In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens wird die Menge und/oder die Zusammensetzung des von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugten Reduktionsgases in Abhängigkeit vom Betriebszustand der Brennkraftmaschine eingestellt. Vorzugsweise wird von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit bei

10 mengenmäßig großer  $\text{NO}_x$ -Emission der Brennkraftmaschine mehr Reduktionsgas bereitgestellt, als bei niedriger. Der Prozess der Reduktionsgaserzeugung wird vorzugsweise so gesteuert, dass die Wirkung des jeweiligen  $\text{NO}_x$ -Reduktionskatalysators

15 optimal ausgenutzt wird. Bei niedriger Last der Brennkraftmaschine bzw. niedriger Abgastemperatur wird vorzugsweise ein  $\text{H}_2$ -reiches Reduktionsgas erzeugt. Bei höherer Last der Brennkraftmaschine bzw. höherer Abgastemperatur wird die Reduktionsmittelerzeugungseinheit vorzugsweise so betrieben, dass

20 das Reduktionsgas mehr  $\text{NH}_3$  enthält. Dadurch kann wiederum ein im Abgasstrang der Brennkraftmaschine angeordneter SCR-Katalysator mit höherem  $\text{NO}_x$ -Umsatz betrieben werden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungen und

25 zugehörigen Beispielen näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Blockbild einer Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittelerzeugungseinheit,

Fig. 2 ein schematisches Blockbild eines Aufbaus einer

30 Reduktionsmittelerzeugungseinheit,

Fig. 3 ein schematisches Blockbild des Aufbaus einer weiteren Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit,

Fig. 4 ein schematisches Blockbild des Aufbaus einer weiteren Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit,

Fig. 5 ein schematisches Blockbild des Aufbaus einer weiteren Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit,

Fig. 6 ein schematisches Blockbild des Aufbaus einer Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit mit zugeordneter Fraktioniereinheit.

10

In Fig. 1 ist eine hier beispielhaft als vierzylindriger Dieselmotor ausgeführte Brennkraftmaschine 1 dargestellt. Im Folgenden wird vereinfachend von einem Motor gesprochen. Das im Verbrennungsprozess erzeugte Abgas wird über die Abgas-

15 leitung 2 in die Umgebung geleitet. In der Abgasleitung 2 ist ein hier beispielhaft die Katalysatorstufen 3a und 3b umfassender  $\text{NO}_x$ -Reduktionskatalysator 3 angeordnet.

Die Katalysatorstufe 3a ist als SCR-Katalysator ausgeführt, mit welchem mit  $\text{NH}_3$  als Reduktionsmittel eine  $\text{NO}_x$ -Verminderung unter mageren Abgasbedingungen erfolgt. Es kann ein SCR-Katalysator auf  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Basis als Vollextrudat oder ein anderer für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion mit  $\text{NH}_3$  geeigneter Katalysator eingesetzt werden. Der Temperaturbereich der Wirksamkeit der

25 Katalysatorstufe 3a liegt typischerweise zwischen  $200^\circ \text{C}$  und  $400^\circ \text{C}$ .

Die Katalysatorstufe 3b ist als Denox-Katalysator ausgeführt, mit welchem mit  $\text{H}_2$  und/oder HC als Reduktionsmittel eine  $\text{NO}_x$ -Verminderung unter mageren Abgasbedingungen erfolgt. Eingesetzt wird vorzugsweise ein edelmetallhaltiger Katalysator, es kann jedoch auch ein Cu-ausgetauschter Zeolith oder ein anderer für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion mit  $\text{H}_2$  oder HC geeigneter Katalysator eingesetzt werden. Der Temperaturbereich der Wirksam-

30

keit der Katalysatorstufe 3b liegt mit  $H_2$  als Reduktionsmittel typischerweise zwischen  $80^\circ C$  und  $200^\circ C$ , mit HC als Reduktionsmittel zwischen  $180^\circ C$  und  $400^\circ C$ .

- 5 Zur Erzeugung der Reduktionsmittel  $H_2$  und/oder  $NH_3$  dient die dem Motor zugeordnete Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20. Zu diesem Zweck können ihr Kraftstoff bzw. Luft oder Abgas über die Kraftstoffzufuhrleitung 9 bzw. über die Gaszufuhrleitung 10 bedarfsgerecht zugeführt werden. Die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 verfügt über eine nicht dargestellte geregelte Beheizung, welche hauptsächlich zum Anfahren in Betrieb ist. Das von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 erzeugte Reduktionsgas kann über die Zugabeleitung 8 und die Zugabestellen 4, 5 dem Abgas eingangsseitig der
- 10 Katalysatorstufen 3a, 3b bedarfsgerecht zugegeben werden.
- 15

Der Motorbetrieb und der Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 wird von einem Motorsteuergerät 6 gesteuert, welches zu diesem Zweck über Steuerleitungen 7 mit dem Motor

20 1 bzw. mit der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 verbunden ist.

- Selbstverständlich können dem Motor 1 oder der Abgasanlage weitere, Bauteile zugeordnet sein, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Insbesondere können dies weitere katalytische Reinigungseinheiten, ein Partikelfilter und Sensoren in der Abgasleitung 2 sowie übliche weitere Motorbestandteile wie Einspritzanlage, Abgasturbolader, Bauteile zur Abgasrückführung usw. sein. Ebenfalls nicht dargestellt sind schaltbare bzw. einstellbare Absperrorgane in
- 25 der Zugabeleitung 8 und den Zufuhrleitungen 9, 10.
- 30

Die Reduktionsmitteleinheit 20 wird nun so betrieben, dass in Abhängigkeit von der  $NO_x$ -Emission des Motors 1 Reduktionsgas

erzeugt und eingangsseitig der Katalysatorstufen 3a und/oder 3b dem Abgas zugegeben wird. Hierzu verfügt das Motorsteuergerät 6 beispielsweise über Kennfelder, in denen die  $\text{NO}_x$ -Emission in Abhängigkeit vom Motorbetriebspunkt abgelegt ist.

5 Der Prozess der Reduktionsgaserzeugung wird vom Motorsteuergerät 6 gesteuert und überwacht, wobei das Motorsteuergerät 6 über alle notwendigen Informationen bezüglich der Reduktionsgaszusammensetzung und den Betriebszustand der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 verfügt.

10

Das Motorsteuergerät 6 steuert die Zugabemengen von Luft bzw. Abgas sowie Kraftstoff und den Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 vorzugsweise so, dass bei niedriger

15 Abgastemperatur Reduktionsgas hauptsächlich über die Zugabestelle 4 eingangs des Denox-Katalysators 3b dem Abgas zugeführt wird. Die Reduktionsgaserzeugung wird dabei so gesteuert, dass das Reduktionsgas überwiegend  $\text{H}_2$  als Reduktionsmittel enthält. Somit wird auch bei niedriger Abgastemperatur bzw. bei niedriger Temperatur der Katalysatorstufe 3b eine

20 wirksame  $\text{NO}_x$ -Verminderung des Motorabgases erreicht. Die Zugabemenge des Reduktionsgases wird dabei vom Motorsteuergerät 6 entsprechend des  $\text{NO}_x$ -Gehalts des Abgases der Abgastemperatur bzw. der Temperatur der Katalysatorstufe 3b sowie des  $\text{H}_2$ -Gehalts des Reduktionsgases eingestellt. Vorzugsweise  
25 wird ein molares Verhältnis von etwa 3:1 von  $\text{H}_2$  :  $\text{NO}_x$  eingangsseitig des Denox-Katalysators 3b eingestellt.

Gerät bei steigender Abgastemperatur die Katalysatorstufe 3b aus dem Temperaturbereich ihrer Wirksamkeit, so wird die Zugabemenge an vorwiegend  $\text{H}_2$ -haltigem Reduktionsgas an der  
30 Zugabestelle 4 vermindert bzw. eingestellt. Gleichzeitig wird der Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit so umgestellt, dass sich ein erhöhter  $\text{NH}_3$ -Anteil im Reduktionsgas ergibt und das Reduktionsgas an der Zugabestelle 5 eingangs der Katalysatorstufe 3a dem Abgas zugegeben. Da mit steigen-

der Abgastemperatur der SCR-Katalysator der Katalysatorstufe 3a in zunehmendem Maße wirksam wird, erfolgt nun hauptsächlich an diesem Katalysator die  $\text{NO}_x$ -Verminderung.

- 5 Bei noch weiter steigender Abgastemperatur kann auch der SCR-Katalysator der Katalysatorstufe 3a aus dem Temperaturbereich seiner Wirksamkeit geraten. In diesem Fall wird die Reduktionsgaserzeugung so umgestellt, dass von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 hauptsächlich gecrackter Kraftstoff  
10 mit kurzkettingen Kohlenwasserstoffen erzeugt wird. Dieses Reduktionsgas kann dann dem weiter stromab liegenden und damit weniger heißen Denox-Katalysator der Katalysatorstufe 3b zugeführt werden. An diesem Katalysator findet bei Temperaturen um etwa  $300^\circ \text{C}$  eine  $\text{NO}_x$ -Reduktion mit diesen Kohlenwasserstoffen statt.  
15

- Es versteht sich, dass in der Abgasleitung 2 weitere hier, nicht dargestellte Katalysatoren angeordnet sein können, denen ebenfalls über eine entsprechende Zugabestelle bei  
20 Bedarf Reduktionsgas zugeführt werden kann. Insbesondere kann zur Emissionsminderung bei einem Kaltstart des Motors 1  $\text{H}_2$ -haltiges Reduktionsgas eingangs eines motornah angeordneten Startkatalysators ins Abgas zudosiert werden. Damit kann eine rasche Aufheizung des Startkatalysators erreicht werden.  
25 Folglich können auf diese Weise Schadstoffe bereits in einer frühen Phase des Motorwarmlaufs aus dem Abgas entfernt werden.

- Fig. 2 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer bevorzugten Ausführungsform. Die  
30 Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 umfasst hier eine  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21, eine  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22, einen  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher 23 und eine  $\text{NH}_3$ -Erzeugungsstufe 24 in serieller Anordnung. Der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 ist Kraftstoff über die



Kraftstoffzufuhrleitung 9 und Luft und/oder Abgas über die Gaszufuhrleitung 10 mengenreguliert zuführbar. Der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 ist ebenfalls Luft und/oder Abgas über einen Abzweig der Gaszufuhrleitung 10 mengenreguliert zuführbar.

- 5 Die zur Mengenregulierung eingesetzten Mittel sind hierbei nicht dargestellt.

Die dargestellte Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 wird vorzugsweise im Wechsel so betrieben, dass abwechselnd  $\text{NH}_3$  und/oder  $\text{H}_2$  erzeugt wird, oder  $\text{NO}_x$  erzeugt wird. Zur Erzeugung von  $\text{H}_2$  wird die als katalytischer POX-Reaktor ausgeführte  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 falls nötig zunächst mittels einer nicht dargestellten elektrischen Heizung auf Betriebstemperatur aufgeheizt. Die Betriebstemperatur des im POX-Reaktor angeordneten Katalysators beträgt dabei etwa  $600^\circ \text{C}$  bis  $1000^\circ \text{C}$ . Danach werden dem POX-Reaktor Kraftstoff und Luft bzw. Abgas in einem von dem Motorsteuergerät festgelegten Mengenstrom zugeführt. Dabei wird ein Luft-/Kraftstoffverhältnis von vorzugsweise etwa  $\lambda = 0,3$  eingestellt. Bei diesem Lambdawert läuft im POX-Reaktor die partielle Kraftstoffoxidation praktisch rußfrei ab. Reaktionsprodukt ist ein Reduktionsgas mit einer Zusammensetzung, die stark von der Prozessführung, d.h. hauptsächlich von der Temperatur des POX-Katalysators und vom eingestellten Luft-/Kraftstoffverhältnis, abhängt. Typische Gehalte der Reduktionsmittel  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{CO}$  sind etwa 18 %. Das Reduktionsgas kann zusätzlich noch einen gewissen Gehalt an niedermolekularen Kohlenwasserstoffen aufweisen.

- 30 Dieses Reduktionsgas wird nun durch die  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 geleitet, welche in dieser Phase der Reduktionsgaserzeugung außer Betrieb ist. Nach Durchleitung durch die  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 durchströmt das Reduktionsgas den  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher 23, welcher einen  $\text{NO}_x$ -Adsorber enthält. Der

NO<sub>x</sub>-Adsorber kann beispielsweise ein keramischer Wabenkörper sein, der mit einem Material beschichtet ist, welches bei oxidierenden Bedingungen NO<sub>x</sub> durch Adsorption bzw. Absorption aufnimmt und bei reduzierenden Bedingungen wieder abgibt.

- 5    Dafür kommt beispielsweise ein NO<sub>x</sub>-Adsorbermaterial auf Silber-Basis in Frage. Falls der NO<sub>x</sub>-Zwischenspeicher 23 vor Durchströmen mit dem von der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe 21 erzeugten Reduktionsgas mit NO<sub>x</sub> beladen worden ist, wird dieses folglich freigesetzt. Das mit NO<sub>x</sub> angereicherte Reduktionsgas
- 10   wird weiter der NH<sub>3</sub>-Erzeugungsstufe 24 zugeführt. Diese enthält vorzugsweise einen Katalysator mit edelmetallhaltiger Beschichtung. Von diesem Katalysator wird die Reduktion des NO<sub>x</sub> zu NH<sub>3</sub> katalysiert, so dass die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 schließlich ein NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>-haltiges Reduktionsgas über die Reduktionsgasleitung 8 verlässt und an einer
- 15   der oder beiden Zugabestellen 4, 5 dem Abgas des Motors 1 zugegeben wird (vergl. Fig. 1).

- Kommt die NH<sub>3</sub>-Bildung, beispielsweise durch Erschöpfung der
- 20   im NO<sub>x</sub>-Zwischenspeicher 23 gespeicherten NO<sub>x</sub>-Menge, zum Erliegen, so kann, falls dies erforderlich ist, der Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 zur NO<sub>x</sub>-Erzeugung umgestellt werden. Zu diesem Zweck wird die Zufuhr von Luft bzw. Abgas sowie die Zufuhr von Kraftstoff zur H<sub>2</sub>-Erzeugungs-
- 25   stufe 21 abgestellt. Daraufhin wird der NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe 22 Luft und/oder sauerstoffhaltiges Abgas zugeführt. In der NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe 22 wird daraufhin beispielsweise ein Plasmaprozess gestartet oder ein elektrischer Lichtbogen oder eine Corona-Entladung gezündet. Durch einen derartigen Pro-
- 30   zess wird in der stickstoff- und sauerstoffhaltiger Atmosphäre der NO<sub>x</sub>-Erzeugungseinheit NO<sub>x</sub> erzeugt. Vorzugsweise wird ein NTP-Prozess (NTP = nichtthermisches Plasma) gestartet und für die gewünschte Zeit der NO<sub>x</sub>-Erzeugung aufrechterhalten. Das mit diesem Prozess erzeugte NO<sub>x</sub> besitzt einen ho-

hen  $\text{NO}_2$ -Anteil von typischerweise mehr als 50 %, was die nachfolgende Einspeicherung nach Zufuhr des Produktgases zum  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher 23 verbessert. Wie oben beschrieben, ist dieser in der Lage, das zugeführte  $\text{NO}_x$  durch Adsorption oder Absorption aufzunehmen. Das von  $\text{NO}_x$  befreite Gas wird weiter durch die  $\text{NH}_3$ -Erzeugungsstufe geleitet, von wo es im Wesentlichen unverändert über die Reduktionsgasleitung 8 an einer der Zugabestellen 4, 5 dem Abgas des Motors 1 zugegeben wird (vergl. Fig. 1). Ist der  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher 23 mit  $\text{NO}_x$  gesättigt oder es ist aus anderen Gründen die Zufuhr von reduzierendem Gas zu einer Katalysatorstufe erforderlich, wird die  $\text{NO}_x$ -Erzeugung beendet und die Erzeugung von reduzierend wirkendem Reduktionsgas wie oben beschrieben wieder vorgenommen.

Fig. 3 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Die Bezeichnung und die Funktion der wirkungsgleichen Bauteile entspricht dabei der in Fig. 2. Im Vergleich zu der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform unterscheidet sich die in Fig. 2 dargestellte Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 durch die Vertauschung von  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 und  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22. Auch die in Fig. 3 dargestellte Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 wird vorzugsweise im Wechsel so betrieben, dass abwechselnd  $\text{NH}_3$  und/oder  $\text{H}_2$  erzeugt wird, oder  $\text{NO}_x$  erzeugt wird. In den Betriebsphasen mit  $\text{NO}_x$ -Erzeugung ist nun jedoch die  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 außer Betrieb und das  $\text{NO}_x$ -haltige Produktgas der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 durchströmt die  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21. Dabei kann in der erhitzten  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 eine Regeneration von eventuell durch den Crackprozess verursachten Verkokungen erfolgen, was die Funktionsfähigkeit des POX-Katalysators verbessert. Analog zur Funktion der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform wird im  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher 23

dem Gas  $\text{NO}_x$  durch Speicherung entzogen. Nach Umstellen des Betriebs der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 durch Beendigung der  $\text{NO}_x$ -Erzeugung und Inbetriebnahme der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 durchströmt reduzierendes,  $\text{H}_2$ -haltiges Reduktionsgas den  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher 23 wobei, wie oben beschrieben, die Freisetzung des gespeicherten  $\text{NO}_x$  erfolgt. In der nachgeschalteten  $\text{NH}_3$ -Erzeugungsstufe 24 findet daraufhin eine Umsetzung des gespeicherten  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  statt und das Reduktionsgas wird mit  $\text{NH}_3$  angereichert. Das erzeugte Reduktionsgas wird, wie weiter oben beschrieben, bedarfsgerecht eingangs einer Katalysatorstufen in die Abgasleitung eingespeist.

Fig. 4 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Analog zu den Ausführungsformen der Fig. 2 und Fig. 3 wird auch diese Variante im Wechsel betrieben. Die Unterschiede im Aufbau und in der Wirkungsweise im Vergleich zu den Ausführungsformen der Fig. 2 und 3 werden nachfolgend erläutert. Der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 ist hier eine  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysatorstufe 26 nachgeschaltet, welche gleichzeitig die Funktion der  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicherung und der  $\text{NH}_3$ -Bildung erfüllt. Bei der Zuführung von reduzierendem Reduktionsgas aus der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 zur  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysatorstufe 26 wird dort gespeichertes  $\text{NO}_x$  freigesetzt und gleichzeitig zu  $\text{NH}_3$  reduziert. Dieser, bei üblichen  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysatoren auftretende Effekt kann somit in vorteilhafter Weise ausgenutzt werden. Vorzugsweise wird in der Stufe 26 ein  $\text{NO}_x$ -Speichermaterial eingesetzt, welches in Bezug auf die  $\text{NH}_3$ -Bildung beispielsweise durch einen erhöhten Rhodiumgehalt optimiert ist. Eine weitere Vereinfachung wird dadurch erreicht, dass der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 das zur  $\text{NO}_x$ -Erzeugung notwendige Gas über die  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 zugeführt wird, weshalb auf einen Abzweig in der Gaszufuhrleitung 10 verzichtet werden kann. Im Vergleich zu den Ausführungsformen

der Fig. 2 und Fig. 3 werden somit Bauteile eingespart, wodurch die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 einfacher ausgeführt werden kann.

5 Fig. 5 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Wie nachfolgend erläutert, kann diese Ausführungsform kontinuierlich betrieben werden, d.h. die  $\text{NO}_x$ -Erzeugung und die  $\text{NH}_3$ -Erzeugung können gleichzeitig erfolgen. Zu diesem  
10 Zweck ist eine Reaktorstufe 25 vorgesehen, in welcher gleichzeitig eine  $\text{H}_2$ -Erzeugung, vorzugsweise durch einen katalytischen partiellen Oxidationsprozess, und eine Reduktion von aus der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 zugeführtem  $\text{NO}_x$  abläuft. Die  $\text{NO}_x$ -Erzeugung wird dabei wie in den oben beschriebenen Aus-  
15 führungsformen vorgenommen. Das notwendige Eduktgas wird der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 über die Gaszufuhrleitung 10 bedarfsgerecht zugeführt. Die Gaszufuhrleitung kann zusätzlich einen Abzweig zur Reaktorstufe 25 aufweisen. Der Reaktorstufe 25 wird kohlenwasserstoffhaltiger Kraftstoff über die Zufuhrlei-  
20 tung 9 zugeführt. Vorzugsweise wird beim Betrieb der Reaktorstufe 25 dort ein Luft-/Kraftstoffverhältnis von etwa  $\lambda = 0,3$  eingestellt. Somit liegen einerseits für die  $\text{H}_2$ -Erzeugung durch partielle Oxidation und andererseits für die Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  thermodynamisch die bevorzugte Verhältnisse  
25 vor, so dass in einem Prozess sowohl  $\text{H}_2$  als auch  $\text{NH}_3$  erzeugt werden können. Das Mengenverhältnis dieser beiden Komponenten kann dabei bedarfsgerecht durch entsprechende Einstellung von der Reaktorstufe 25 zugeführtem Kraftstoff bzw.  $\text{NO}_x$  eingestellt werden.

30

Fig. 6 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 enthält analog zu der in Fig. 4 dargestellten Ausführungsform eine der  $\text{NO}_x$ -  
35 Erzeugungsstufe 22 nachgeschaltete  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21. Die weiter nachgeschaltete  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatorstufe 26 dient

der  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicherung und der  $\text{NH}_3$ -Erzeugung. Die Anlage wird vorzugsweise im Wechsel von  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsphasen und  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{NH}_3$ -Erzeugungsphasen betrieben. Zur  $\text{NO}_x$ -Erzeugung wird die  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe 22 mit Luft und/oder Abgas über die Gaszufuhrleitung 10 versorgt. Über einen Abzweig kann der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 ebenfalls Luft und/oder Abgas zugeführt werden. Der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 ist ferner eine Fraktioniereinheit 27 zugeordnet, in welcher aus dem für den Motorbetrieb vorgesehenen Kraftstoff niedrigsiedende Bestandteile in einem Fraktionierprozess abgetrennt werden. Zu diesem Zweck wird die Fraktioniereinheit 27 über die Kraftstoffzufuhrleitung 9 mit Kraftstoff aus dem hier nicht dargestellten Vorratsgefäß des Motors versorgt. Über die Rückföhrleitung 9b wird der an niedrigsiedenden Bestandteilen abgereicherte Kraftstoff wieder zurückgeföhrt. Die abgetrennten niedrigsiedenden Kraftstoffbestandteile werden zur  $\text{H}_2$ -Erzeugung der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 über die Kraftstoffzufuhrleitung 9a zugeführt. Durch die Tatsache, dass die  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen betrieben wird, kann die  $\text{H}_2$ -Erzeugung mit größerer Ausbeute erfolgen und die Gefahr einer Verkokung des POX-Katalysators vermindert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die niedrig-siedenden Kraftstoffbestandteile im Bedarfsfall nur gering aufzubereiten und dem mageren Abgas eingangseitig eines Denox-Katalysators zuzugeben. Dadurch kann im Temperaturbereich von etwa  $200^\circ \text{C}$  bis  $350^\circ \text{C}$  eine wirksame  $\text{NO}_x$ -Verminderung erzielt werden. Zur Erhöhung der  $\text{H}_2$ -Ausbeute bei der Reduktionsgaserzeugung kann der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 generell zusätzlich Wasser zugeführt werden. Das Wasser kann hierbei einem Vorratsbehälter des zugehörigen Fahrzeugs entnommen werden oder durch Auskondensieren aus dem Motorabgas gewonnen werden. Das Wasser kann beispielsweise für einen Steam-Reformingprozess in der  $\text{H}_2$ -Erzeugungsstufe 21 genutzt werden. Dies hat neben der Erhöhung des  $\text{H}_2$ -Gehalts im erzeugten Reduktionsgas zusätzlich den Vorteil, dass dieser endotherme Prozess die Wärme- und Energiebilanz der  $\text{H}_2$ -Erzeugung verbessert. Außerdem wird ein größerer Spielraum beim

Temperaturmanagement der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe 21 und der gesamten Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 gewonnen. Das Wasser kann jedoch auch einer der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe 21 nachgeschalteten Wassergasshiftstufe zugeführt werden. Das dadurch an H<sub>2</sub> angereicherte Reduktionsgas besitzt eine höhere Selektivität bei der NH<sub>3</sub>-Erzeugung und bei der NO<sub>x</sub>-Reduzierung an einem Denox-Katalysator. Zugleich wird der CO-Gehalt im Reduktionsgas vermindert, was einer Vergiftung des Denox-Katalysators durch CO-Belegung aktiver katalytischer Zentren vorbeugt.

10

Es versteht sich, dass der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 ferner Wärmetauscher zugeordnet sein können, um die Wärme- und Energiebilanz des Gesamtprozesses und die Prozessführung zu verbessern. So kann beispielsweise zur Vorwärmung der zugeführten Luft bzw. des zugeführten Abgases ein Wärmetauscher in der Gaszufuhrleitung 10 vorgesehen sein. Es können jedoch auch Wärmetauscher in der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 vorgesehen sein, beispielsweise um den Wärmeinhalt des heißen Produktgasstroms der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe oder der NH<sub>3</sub>-Erzeugungsstufe zur Vorwärmung des Eduktgases einer vorgelagerten Stufe zu nutzen.

20

25

DaimlerChrysler AG

Boegner  
07.08.2002Patentansprüche

- 5 1. Brennkraftmaschine, insbesondere Dieselmotor, mit
- einer Abgasleitung (2), in welcher ein NO<sub>x</sub>-Reduktions-
  - katalysator (3) angeordnet ist und mit
  - einer Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zur
- 10 Erzeugung eines H<sub>2</sub>-haltigen und NH<sub>3</sub>-haltigen Reduktionsgases, welches stromaufwärts des NO<sub>x</sub>-Reduktionskatalysators (3) in die Abgasleitung (2) zugebbar ist, wobei der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) ein HC-haltiger Kraftstoff sowie Luft und/oder Abgas zuführbar sind,
- 15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) eine NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe (22) und eine H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe (21; 25) in serieller Anordnung aufweist.
- 20 2. Brennkraftmaschine nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe (22) der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe (21; 25) nachgeschaltet ist.
- 25 3. Brennkraftmaschine nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe (22) der H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe (21; 25) vorgeschaltet ist.



4. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe (22) eine  $\text{NH}_3$ -Erzeugungs-  
stufe (24; 25; 26) nachgeschaltet ist.

5

5. Brennkraftmaschine nach einem der vorangehenden Ansprü-  
che,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) eine  
10 Fraktioniereinheit (27) zugeordnet ist, derart, dass von  
der Fraktioniereinheit (27) niedrigsiedende Bestandteile  
eines zum Betrieb der Brennkraftmaschine (1) eingesetzten  
Kraftstoffs abtrennbar sind, welche der  $\text{H}_2$ -Erzeugungs-  
stufe (21; 25) zuführbar sind.

15

6. Brennkraftmaschine nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
die Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) im zeitlichen  
Wechsel in zwei Betriebsarten betreibbar ist, derart, dass  
20 in der ersten Betriebsart von der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe (22)  
ein  $\text{NO}_x$ -haltiges Gas erzeugbar ist und in der zweiten  
Betriebsart von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20)  
ein  $\text{H}_2$ -haltiges und  $\text{NH}_3$ -haltiges Reduktionsgas erzeugbar  
ist.

25

7. Brennkraftmaschine nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der  $\text{NO}_x$ -Erzeugungsstufe (22) ein  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher  
(23; 26) nachgeschaltet ist.

30

8. Brennkraftmaschine nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher (26) zur Umsetzung von gespei-  
chertem  $\text{NO}_x$  mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{NH}_3$  ausgelegt ist.

35

9. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 3 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die H<sub>2</sub>-Erzeugungsstufe (21; 25) zur Umsetzung von zugeführtem NO<sub>x</sub> zu NH<sub>3</sub> ausgelegt ist.
- 5
10. Brennkraftmaschine nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe (22) zur Erzeugung von NO<sub>x</sub> aus Luft/und oder sauerstoffhaltigem Abgas ausgelegt ist.
- 10
11. Brennkraftmaschine nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der NO<sub>x</sub>-Reduktionskatalysator (3) eine Denox-Katalysatorstufe (3b) zur Umsetzung von NO<sub>x</sub> mit H<sub>2</sub> und eine SCR-Katalysatorstufe (3a) zur Umsetzung von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> aufweist.
- 15
12. Verfahren zum Betrieb einer Brennkraftmaschine, insbesondere eines Dieselmotors, mit
- einer Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) und mit
  - 20 - einer Abgasleitung (2), in welcher ein NO<sub>x</sub>-Reduktionskatalysator (3) angeordnet ist,
- wobei ein von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) erzeugtes Reduktionsgas stromaufwärts des NO<sub>x</sub>-Reduktionskatalysators (3) dem Abgas zugegeben wird,
- 25
- dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reduktionsgaserzeugung folgende Verfahrensschritte umfasst:
- a) Erzeugung eines NO<sub>x</sub>-haltigen Gas von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe (22) aus der NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe (22) zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
  - 30 b) Zwischenspeicherung von NO<sub>x</sub> bei der Durchleitung des im Verfahrensschritt a erzeugten NO<sub>x</sub>-haltigen Gases durch einen der NO<sub>x</sub>-Erzeugungsstufe (22) nachgeschalteten und
  - 35 der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten NO<sub>x</sub>-Zwischenspeicher (23; 26),

- 5 c) Erzeugung eines  $H_2$ -haltigen Gases von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten und dem  $NO_x$ -Zwischenspeicher (23; 26) vorgeschalteten  $H_2$ -Erzeugungsstufe (21) aus der  $H_2$ -Erzeugungsstufe (21) zugeführtem Kraftstoff sowie zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
- 10 d) Umsetzung von im  $NO_x$ -Zwischenspeicher (23; 26) gespeicherten  $NO_x$  mit dem im Verfahrensschritt c erzeugten Gas zu  $NH_3$ , so dass ein  $H_2$ -haltiges und  $NH_3$ -haltiges Reduktionsgas erzeugt wird,
- wobei die Verfahrensschritte a und b mit den Verfahrensschritten c und d in zeitlichem Wechsel durchgeführt werden.
13. Verfahren zum Betrieb einer Brennkraftmaschine, insbesondere eines Dieselmotors, mit
- 15 - einer Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) und mit
- einer Abgasleitung (2), in welcher ein  $NO_x$ -Reduktionskatalysator (3) angeordnet ist,
- wobei ein von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20)
- 20 erzeugtes Reduktionsgas stromaufwärts des  $NO_x$ -Reduktionskatalysators (3) dem Abgas zugegeben wird,
- d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
- dass die Reduktionsgaserzeugung folgende Verfahrensschritte umfasst:
- 25 a) Erzeugung eines  $NO_x$ -haltigen Gas von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten  $NO_x$ -Erzeugungsstufe (22) aus der  $NO_x$ -Erzeugungsstufe (22) zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
- b) Erzeugung eines  $H_2$ -haltigen und  $NH_3$ -haltigen Reduktions-
- 30 gases von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten und der  $NO_x$ -Erzeugungsstufe (22) nachgeschalteten  $H_2$ -Erzeugungsstufe (21) aus der  $H_2$ -Erzeugungsstufe (21) zugeführtem, im Verfahrensschritt a erzeugten  $NO_x$ -haltigen Gases, zugeführtem Kraftstoff so-
- 35 wie zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas.

14. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die  $\text{NO}_x$ -Umsetzung zu  $\text{NH}_3$  in einer der Reduktionsmittel-  
erzeugungseinheit (20) zugeordneten, dem  $\text{NO}_x$ -Zwischenspei-  
cher (23) nachgeschalteten katalytischen  $\text{NH}_3$ -Erzeugungs-  
stufe (24) durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zwischenspeicherung von  $\text{NO}_x$  und die  $\text{NO}_x$ -Umsetzung  
zu  $\text{NH}_3$  mit einem katalytischen  $\text{NO}_x$ -Zwischenspeicher (26)  
durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20)  
zugeordneten Fraktioniereinheit (27) ein an niedrigsiedenden  
Bestandteilen angereicherter Kraftstoff gewonnen wird, der  
der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zur Reduktions-  
gaserzeugung zugeführt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der  $\text{NO}_x$ -Reduktionskatalysator (3) in eine Denox-Kataly-  
satorstufe (3b) zur Umsetzung von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{H}_2$  und in eine  
SCR-Katalysatorstufe (3a) zur Umsetzung von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$   
aufgeteilt, und das Reduktionsgas in Abhängigkeit von seiner  
Zusammensetzung eingangsseitig der SCR-Katalysatorstufe (3a)  
oder eingangsseitig der Denox-Katalysatorstufe (3b) dem  
Abgas zugeführt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Menge und/oder die Zusammensetzung des von der  
Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugten Reduktionsgases  
in Abhängigkeit vom Betriebszustand der Brennkraftmaschine  
eingestellt wird.

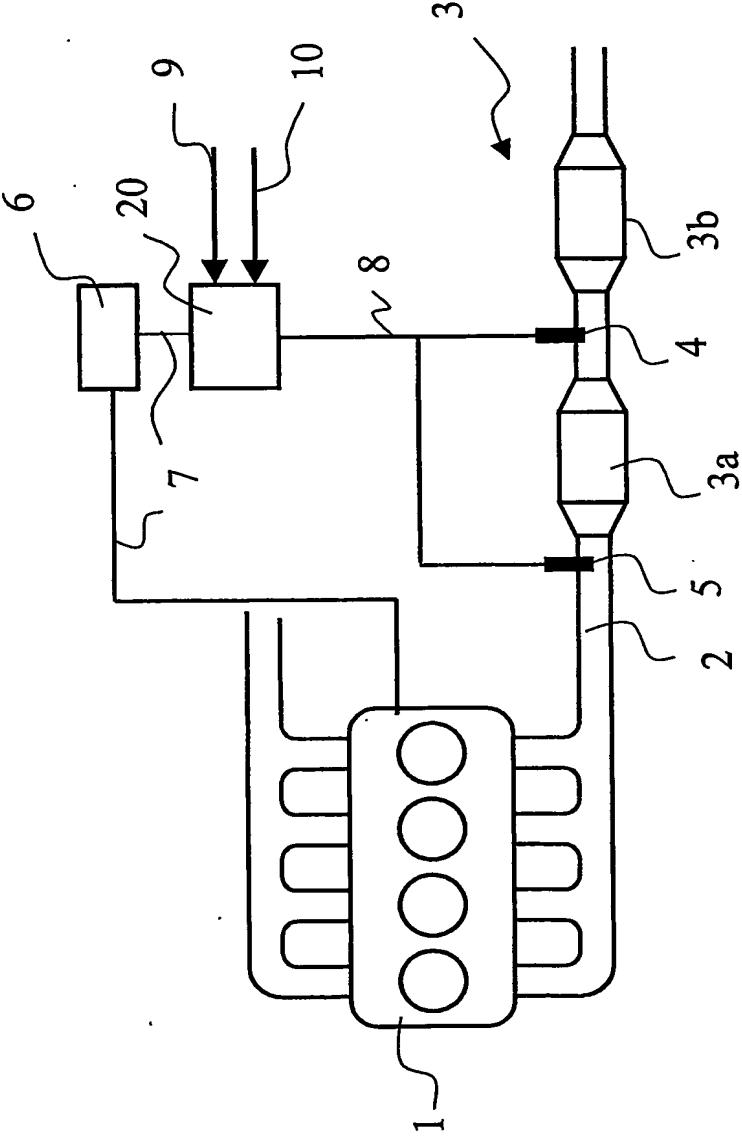


Fig. 1

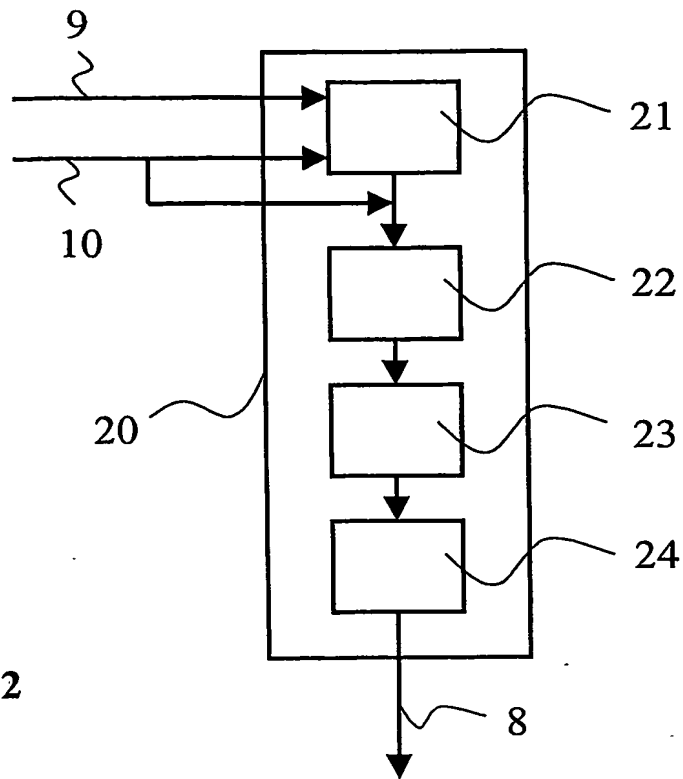


Fig. 2

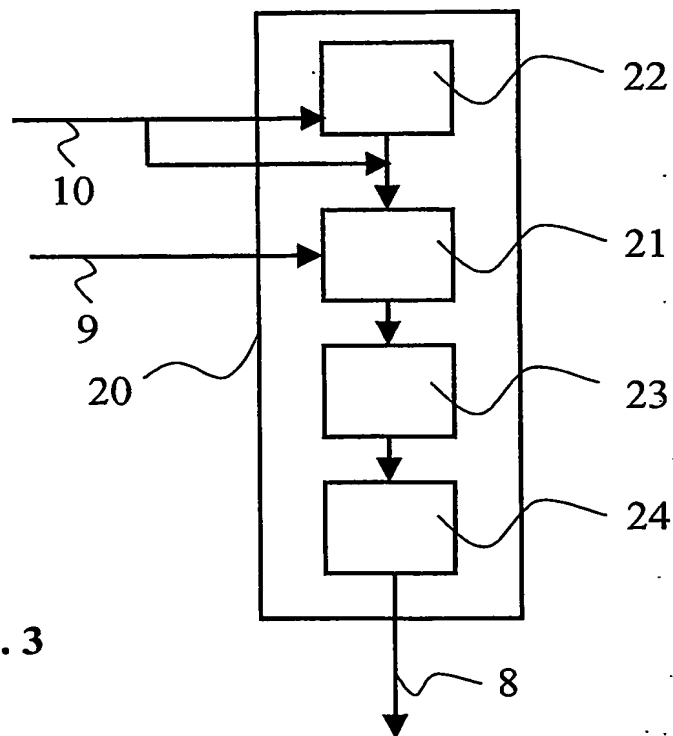


Fig. 3

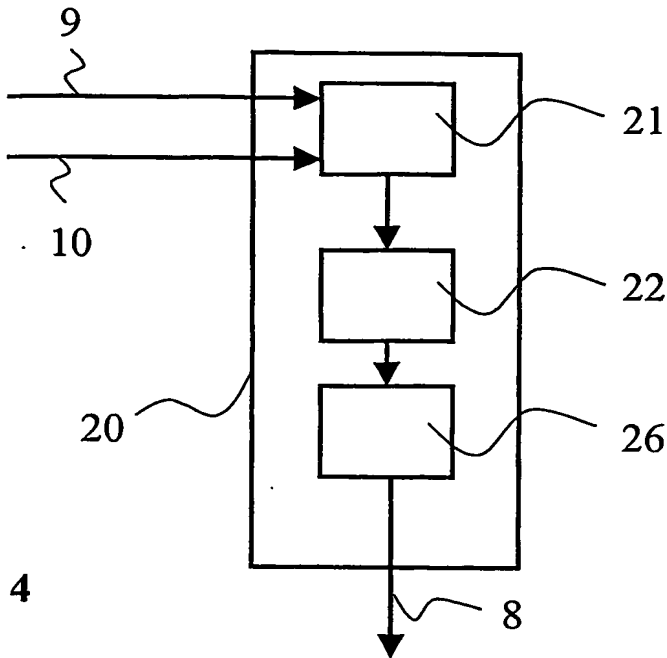


Fig. 4

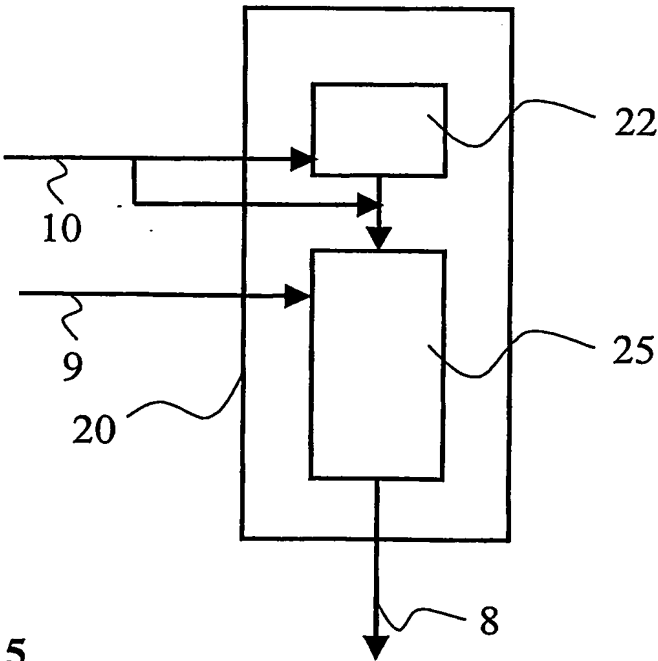


Fig. 5

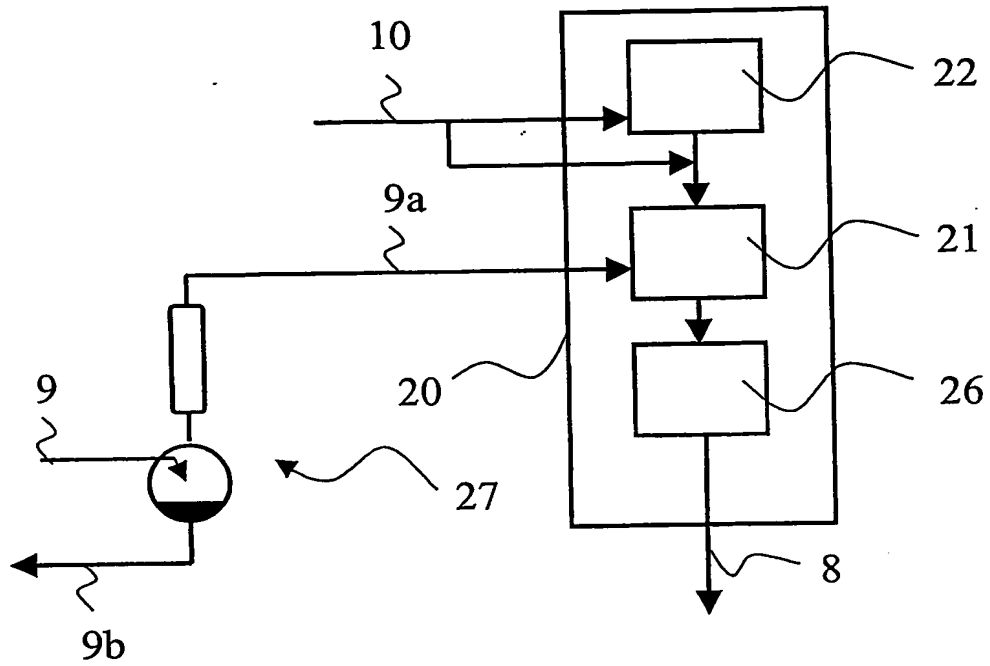


Fig. 6



DaimlerChrysler AG

Boegner

07.08.2002

Zusammenfassung

5 1. Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittelerzeugungseinheit  
und Betriebsverfahren hierfür.

2.1. Es wird eine Brennkraftmaschine mit einer Reduktionsmit-  
telerzeugungseinheit (20) zur Erzeugung eines  $H_2$ -halti-  
10 gen und/oder eines  $NH_3$ -haltigen Reduktionsgases, welches  
stromaufwärts eines  $NO_x$ -Reduktionskatalysators (3) in  
die Abgasleitung (2) zugebar ist, vorgeschlagen sowie  
ein Verfahren zum Betrieb einer derartigen Brennkraftma-  
schine.

15 2.2. Erfindungsgemäß weist die Reduktionsmittelerzeugungs-  
einheit (20) eine  $NO_x$ -Erzeugungsstufe und eine  $H_2$ -Erzeu-  
gungsstufe in serieller Anordnung auf; für das Verfahren  
ist vorgesehen, dass wenigstens zeitweise von der Reduk-  
tionsmittelerzeugungseinheit (20) aus von der  $NO_x$ -Erzeu-  
20 gungsstufe erzeugtem  $NO_x$  durch chemische Reduktion  $NH_3$   
gebildet wird.

2.3. Anwendung in Kraftfahrzeugen, insbesondere in Personen-  
25 kraftwagen mit Dieselmotor.

3. Fig. 1.

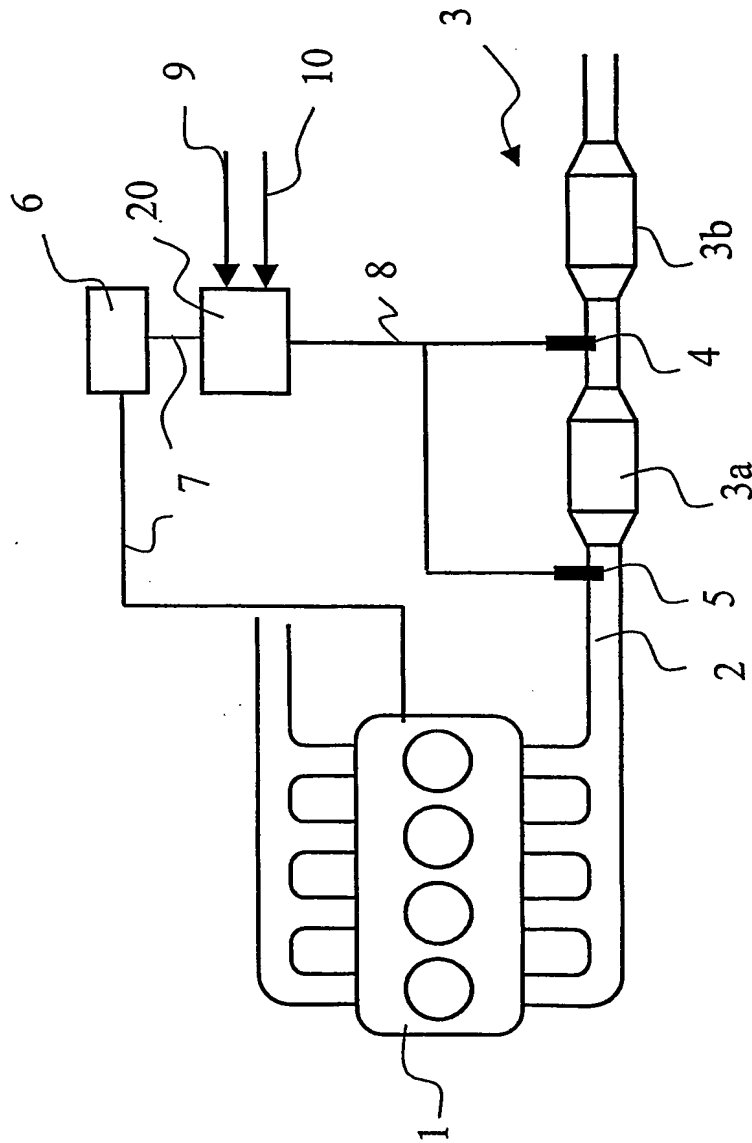


Fig. 1